

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06172338 A**

(43) Date of publication of application: **21.06.94**

(51) Int. Cl.

C07D307/33
B01J 31/24
// C07B 61/00

(21) Application number: **04324468**

(22) Date of filing: **03.12.92**

(71) Applicant: **TOSOH CORP SAGAMI CHEM
RES CENTER**

(72) Inventor: **KOGA KAZUYA
MIYAKE TAKANORI
ARAI SHOJI
FUCHIGAMI TAKAMASA
WAKASA NORIKO
GA TOKUKA**

(54) PRODUCTION OF LACTONES

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a method for producing lactones, especially γ -butyrolactone in high activity and yield under relatively mild conditions using a stable catalyst in hydrogenating a saturated and/or an unsaturated dicarboxylic acid anhydride as a raw material.

CONSTITUTION: This method for producing lactones is characterized by using an organic diphosphine compound in hydrogenating a saturated and/or an unsaturated dicarboxylic acid anhydride in the presence of a ruthenium catalyst in a liquid-phase homogeneous system.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-172338

(43) 公開日 平成6年(1994)6月21日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 307/33				
B 0 1 J 31/24		X 7821-4G		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			
			C 0 7 D 307/32	F

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平4-324468

(22) 出願日 平成4年(1992)12月3日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(71) 出願人 000173762

財団法人相模中央化学研究所

東京都千代田区丸の内1丁目11番1号

(72) 発明者 古賀 一也

三重県四日市市別名6-7-5

(72) 発明者 三宅 孝典

三重県四日市市別名3-5-1

(72) 発明者 荒井 昭治

山口県徳山市遠石3丁目8番52号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ラクトン類の製造方法

(57) 【要約】

【目的】原料として飽和及び/または不飽和ジカルボン酸無水物を水素化するにあたり、安定な触媒を用いて比較的温和な条件下、高活性かつ高収率でラクトン類、特にγ-ブチロラクトンを製造する方法を提供する。

【構成】ルテニウム触媒の存在下、飽和及び/または不飽和ジカルボン酸の無水物を液相均一系で水素化するにあたり、有機ジホスフィン化合物を用いることを特徴とするラクトン類の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ルテニウム触媒の存在下、飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物を液相均一系で水素化するにあたり、有機ジホスフィン化合物を用いることを特徴とするラクトン類の製造方法。

【請求項2】飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物がコハク酸及び／又はマレイン酸の無水物であり、ラクトン類が γ -ブチロラクトンである請求項1に記載のラクトン類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はラクトン類の製造法に関するものであり、特に溶媒やピロリドン類等の合成原料として有用な化合物である γ -ブチロラクトンの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物を液相均一系で水素化してラクトン類を製造するための方法に関しては、多くの提案がなされている。

【0003】例えば、米国特許3,957,827号では $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ を用いた水素化反応の例があり、また米国特許4,485,246号には、同様の触媒に有機アミンを共存させることが記載され、特開昭64-25771号公報では $\text{Ru}(\text{acac})_3$ にオクチルホスフィンと有機酸を共存させる方法が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする問題点】液相均一系でルテニウム触媒を用いる場合は、比較的温和な条件下で反応が進行するが、触媒活性が低く、反応に長時間を要してしまう。また、有機アミンを共存させる場合（米国特許4,485,246号）、塩酸塩が沈殿するためその除去操作が必要となり、均一系で反応を行なううえで支障となる。

【0005】 $\text{Ru}(\text{acac})_3$ にオクチルホスフィンと有機酸を共存させる方法（特開昭64-25771号公報）においては、オクチルホスフィン是非常に酸化され易く触媒の安定性が問題となる。

【0006】そこで、本発明の目的は、原料として飽和及び／または不飽和ジカルボン酸無水物を水素化するにあたり、安定な触媒を用いて比較的温和な条件下、高活性かつ高収率でラクトン類、特に γ -ブチロラクトンを製造する方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解決するために鋭意研究を行った結果、ルテニウム触媒に有機ジホスフィン化合物を共存させることによって水素化触媒活性が向上することを見だし、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、ルテニウム触媒の存在下、飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物を液相均一系で水素化するにあたり、有機ジホスフィン化合物を用いることを特徴とするラクトン類の新規な製造法に関するものである。

【0009】以下本発明について詳細に説明する。

【0010】本発明は、飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物を原料として用いる。飽和及び／又は不飽和ジカルボン酸の無水物に特に制限はないが、好適には炭素数が4から10のジカルボン酸の無水物を用いることができる。具体的には、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水メチルコハク酸、無水グルタル酸等が挙げられる。これらのうち、無水マレイン酸、無水コハク酸がより好ましく、この場合には γ -ブチロラクトンを高収率で得ることができる。

【0011】また、これら原料である飽和または不飽和のジカルボン酸無水物は、水素化生成物が同じであるならばどのような比率で混合されていても良い。

【0012】本発明では、触媒としてルテニウム触媒を用いる。ルテニウム触媒に特に制限はないが、各種のルテニウムの無機化合物、有機化合物あるいは錯体化合物などを用いることができる。具体的には、塩化ルテニウム、臭化ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、硝酸ルテニウム等の無機酸塩、酢酸ルテニウム等の有機酸塩、トリス（アセチルアセトン）ルテニウム等のキレート化合物、ジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ヒドリドルテニウム、ジクロロテトラキス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ジクロロジカルボニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、トリカルボニルビス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、クロロヒドリドカルボニルトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム、ビス（トリ- n -ブチルホスフィン）トリカルボニルルテニウム等の有機リン錯体化合物、テトラカルボニルルテニウム酸二カリウム、ペンタカルボニルルテニウム、ジプロモトリカルボニルルテニウム、ドデカカルボニルトリルテニウム、テトラヒドリドデカカルボニルルテニウム、テトラカルボニルジヒドリドルテニウム、オクタデカカルボニルヘキサルルテニウム酸ジセシウム、ウンデカカルボニルヒドリドトリルルテニウム酸テトラフェニルホスホニウム等のカルボニル錯体化合物等が挙げられる。

【0013】ルテニウム触媒の使用量は、反応溶液1リットル中のルテニウムとして0.00001から100モル、好ましくは0.001から10モルの範囲がよい。

【0014】本発明においては、ルテニウム触媒と共に有機ジホスフィン化合物を用いる。ルテニウム触媒によっては、有機ジホスフィン化合物が配位するものや配位

子交換するものがあるが、いっこうに差し支えない。従って、所望に応じて反応液中でルテニウム有機ジホスフィン錯体を合成して使用してもよいし、また公知の方法によりあらかじめルテニウム触媒と有機ジホスフィン化合物を反応させ、ルテニウム有機ジホスフィン錯体を合成して用いても差し支えない。もちろん、ルテニウム触媒と有機ジホスフィン化合物を単に原料と共に反応系に共存させただけでもよいのは言うまでもない。

【0015】本発明で用いられる有機ジホスフィン化合物は、分子内に2つのホスフィンが含まれていれば特に制限はなく、各種の脂肪族、芳香族の有機ジホスフィン化合物を使用することができる。具体的には、1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、1, 5-ビス(ジフェニルホスフィノ)ペンタン、(4S, 5S)-(+)-4, 5-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキサラン、(4R, 5R)-(-)-4, 5-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキサラン等の脂肪族ジホスフィン類、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン、(R)-(+)-2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)1, 1'-ビナフチル、(S)-(-)-2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)1, 1'-ビナフチル等の芳香族ジホスフィン類が挙げられ、これらは一種または二種以上を組み合わせ使用することができる。

【0016】本発明で用いられる有機ジホスフィン化合物の使用量は、ルテニウム触媒1モルに対して、0.1から100モル、好ましくは0.5から50モルの範囲で使用される。0.1モル未満では十分な効果が発現されず、100モルを越えると逆に活性が著しく低下する。

【0017】さらに、必要に応じて、分子内に1つのホスフィンを含む有機ホスフィン化合物を添加してもよい。添加する場合は、例えば、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン等のトリアリールホスフィン類等を使用することができ、使用量は、ルテニウム触媒1モルに対して、200モル以下、好ましくは100モル以下の範囲で使用される。

【0018】本発明の方法においては、飽和及び/又は不飽和ジカルボン酸の無水物は、好ましくは溶媒に溶解させた後、反応に供する。溶媒としては、基質と反応せず、水素化反応に不活性で、さらに生成物であるラクトン類と反応しないものであれば特に制限はなく、例えば、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグライム、トリグライム、テトラグライム、テトラヒドロフラン、ジオキサラン等のエーテル類、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、エ

チルベンゼン、クメン、ジイソプロピルベンゼン等の芳香族炭化水素、酢酸等の酸性溶媒、γ-ブチロラクトン等のラクトン類、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン等のアミド類、N, N, N, N'-テトラメチル尿素、N, N'-ジメチルイミダゾリジオン等の尿素類等が挙げられる。

【0019】溶媒の使用量は、反応温度において原料が溶解する程度であれば、全く限定されない。

【0020】本発明の方法による反応は、加温、水素加圧下で実施される。反応方法に特に制限はなく、流通式、回分式または半回分式の反応方法であってもよい。

【0021】反応温度は、通常50~300℃、好ましくは120~250℃が選ばれる。これより高くしても副反応生成物が増加し好ましくない。逆に温度をこれより低くすると反応速度の面で不利になる。また、水素の圧力は、通常10~150kg/cm²G、好ましくは15~120kg/cm²Gが選ばれる。これより高圧では装置上、経済上で不必要であり、これより低圧では反応速度が遅くなり不利になる。

【0022】反応時間は、温度、圧力、触媒量等の設定の仕方あるいは反応方法によって変わるため概にその範囲を決めることは困難であるが、回分式、半回分式においては通常1時間以上が必要で、好ましくは1~16時間が良い。これ以上長くても構わないが、この範囲内で充分反応は進行する。これ以下だと高い転化率が得られないことがある。また、連続式反応においては、滞留時間は0.1~10時間で良い。

【0023】

【実施例】以下、本反応を実施例によりさらに詳しく説明するが、本反応はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0024】実施例1

10mlのステンレス製オートクレーブに、無水コハク酸100mg(1mmol)、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム2.9mg(0.003mmol)、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン3.3mg(0.006mmol)、テトラグライム1mlを仕込み、系内を水素で十分置換した後、50kg/cm²Gになるように水素を圧入した。加熱攪拌しながら180℃に昇温し、2時間水素化反応を行った。

【0025】反応終了後、オートクレーブを室温まで冷却し、続いて水素をバージし反応液を取り出した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、γ-ブチロラクトンの収率は原料の無水コハク酸に対して、82.4mol%であった。

比較例1

1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンを用いなかった以外は実施例1と同様に反応を行なった。

【0026】実施例1と同様に分析した結果γ-ブチロ

ラクTONの収率は原料の無水コハク酸に対して、68.2mol%であった。

【0027】実施例2

1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン量を1.7mgとした以外は実施例1と同様にして反応を行った。

【0028】実施例1と同様に分析した結果、 γ -ブチロラクTONの収率は原料の無水コハク酸に対して、81.7mol%であった。

【0029】実施例3~6

有機ジホスフィン化合物として、1, 4-ビス(ジフェ

*ニルホスフィノ)ブタン2.6mg(実施例3)、1, 5-ビス(ジフェニルホスフィノ)ペンタン2.6mg(実施例4)、(4S, 5S)-(+)-4, 5-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン3.7mg(実施例5)、(R)-(+)-2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)1, 1'-ビナフチル3.0mg(実施例6)を用いた以外は実施例1と同様に反応及び分析を行った。結果を表1に示した。

10 【0030】

【表1】

実 施 例	γ -ブチロラクTONの収率(%)
3	76.0
4	75.6
5	76.2
6	80.1

【0031】実施例7

50mlのステンレス製オートクレーブに、無水コハク酸2.86g(28.6mmol)、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム34.2mg(0.036mmol)、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン39.6mg(0.071mmol)、テトラグライム11mlを仕込み、系内を水素で十分置換した後、30kg/cm²Gになるように水素を圧入した。加熱攪拌しながら200℃に昇温し、2時間水素化反応を行った。

【0032】反応終了後、オートクレーブを室温まで冷却し、続いて水素をバージし反応液を取り出した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、 γ -ブチロラクTONの収率は原料の無水コハク酸に対して、92.4mol%であった。

比較例2

50mlのステンレス製オートクレーブにトリス(アセチルアセトン)ルテニウム14.2mg(0.036mmol)、オクチルホスフィン132mg(0.36mmol)、テトラグライム11mlを仕込み、系内を水素で十分置換した後、30kg/cm²Gになるように水素を圧入し、200℃で2時間水素化処理を行なった。次に、この触媒液にp-トルエンスルホン酸60mg(0.31mmol)、無水コハク酸2.86g(28.6mmol)を加え、系内を水素で十分置換した後、30kg/cm²Gになるように水素を圧入した。加熱攪拌しながら200℃に昇温し、4時間水素化反応

を行った。

【0033】反応終了後、オートクレーブを室温まで冷却し、続いて水素をバージし反応液を取り出した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、 γ -ブチロラクTONの収率は原料の無水コハク酸に対して、70.7mol%であった。

30 実施例8

無水コハク酸の代わりに無水マレイン酸98mg(1mmol)を使用し、反応温度を200℃とした以外は実施例1と同様にして反応を行った。

【0034】実施例1と同様に分析した結果、 γ -ブチロラクTONの収率は原料の無水マレイン酸に対して、49.3mol%であった。

【0035】比較例3

1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセンの代わりにトリフェニルホスフィン3.2mg(0.012mmol)を用いた以外は実施例8と同様に反応を行なった。

【0036】実施例1と同様に分析した結果、 γ -ブチロラクTONの収率は原料の無水マレイン酸に対して、31.9mol%であった。

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、原料として飽和及び/または不飽和ジカルボン酸無水物を水素化するにあたり、ルテニウム触媒及び有機ジホスフィン化合物の存在下で水素化反応を行うことにより、高活性かつ高収率でラクTON類を製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 淵上 高正
神奈川県相模原市南台1-9-2

(72)発明者 若狭 のり子
神奈川県相模原市南橋本3-5-17

(72)発明者 賀 徳華
神奈川県相模原市南台1-9-1